

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052612

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 09-207788

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : SAKAMOTO HIDEJI  
HIKOSAKA TAKAAKI  
FUJIOKA TOYOZOU  
MITSUNE TOSHIHIRO

## (54) TONER BINDER RESIN AND TONER USING IT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide binder resin used for low temperature fixing type toner that can obtain an image excellent in color reproducibility and image density of intermediate gradation by containing specific petroleum resin.

SOLUTION: This toner binder resin contains petroleum resin with Gardner color scale of 10 or less. Petroleum resin used for the toner binder resin is not particularly limited, but aliphatic petroleum resin, aromatic petroleum resin, cyclopentadiene group petroleum resin and the like are used. In case of Gardner color scale exceeding 10, toner excellent in color reproducibility and image density of intermediate gradation cannot be obtained. It is therefore desirable that the Gardner color scale of petroleum resin is 5 or less, particularly 2 or less. This toner resin contains one or two kinds of binder resin. The content of binder resin in the toner resin is not particularly limited, but it is normally 1 wt.% or more, desirably 70 wt.% or more. In case of 70 wt.% or more, grindability at the time of manufacturing toner is particularly excellent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Toner binder resin for electrophotography characterized by Gardner color standards containing ten or less petroleum resin.

[Claim 2] Toner binder resin according to claim 1 whose petroleum resin is a five or less Gardner color standards thing.

[Claim 3] Toner binder resin according to claim 2 whose petroleum resin is a two or less Gardner color standards thing.

[Claim 4] The toner for electrophotography characterized by including binder resin according to claim 1, 2, or 3 as toner resin.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Using the toner BANDA resin for electrophotography, and it, about the toner for electrophotography, this invention is used for the copying machine of an electrophotography method, a printer, facsimile, etc. in more detail, and relates to the binder resin which gives the toner with which the image excellent in the image concentration and color reproduction nature of middle gradation is obtained, and the toner which has the above-mentioned engine performance which comes to use this binder resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] About electrical properties, such as frictional electrification related to development and the imprint engine performance in the toner widely used for the copying machine of an electrophotography method, a printer, facsimile, etc., and electric resistance, the thermal property related to the fixing engine performance and heat-resistant ability (storage stability), and the property as fine particles, such as a fluidity and a degree of hardness, the suitable control according to the operating level is needed. Moreover, about the color of a toner, binder resin with which the object for colors, of course, does not spoil the tint of coloring agents, such as image concentration of color reproduction nature or middle gradation, in the object for monochrome is desired. Conventionally, as toner binder resin, although styrene acrylic resin, polyester system resin, an epoxy resin, etc. are used widely, for example, from a viewpoint of energy saving, development of the toner of a low-temperature fixing mold is performed briskly, and petroleum resin effective in reducing softening temperature attracts attention in recent years. However, in the object for colors, control of the image concentration of middle gradation is [ in / in spoiling the tint of a coloring agent \*\*\*\* / the object for monochrome ] difficult for the toner which contains this petroleum resin as toner resin -- etc. -- it has the fault.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the toner which has the binder resin which gives the toner with which the image which is a low-temperature fixing mold and was moreover excellent in the image concentration and color reproduction nature of middle gradation is obtained, and the above-mentioned engine performance which comes to use this binder resin under such a situation.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, the petroleum resin below the value of specification [ Gardner color standards ] found out that the purpose might be suited as toner binder resin. This invention is completed based on this knowledge. That is, this invention offers the toner binder resin for electrophotography characterized by Gardner color standards containing ten or less petroleum resin. Moreover, the toner for electrophotography characterized by this invention containing the above-mentioned binder resin as toner resin is also offered.

[0005]

[Embodiment of the Invention] As petroleum resin used for the toner binder resin of this invention, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of well-known various resin conventionally. As this petroleum resin, aliphatic series system petroleum resin, aromatic series system petroleum resin, cyclopentadiene system petroleum resin, alicycle aliphatic-series system petroleum resin or the copolymerization resin that was made to carry out the polymerization of copolymerization resin and the above-mentioned monomer which choose two or more sorts of monomers which constitute each of these resin, they were made to carry out a polymerization suitably, and were obtained, and the monomer in which other polymerizations are possible, and was obtained, and the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of these resin, and/or all [ a part or ] further be mentioned, for example.

[0006] The polymerization nature component contained in C4 whose boiling point is -10-100 degrees C, for example among naphtha-cracking oils - C6 fraction as said aliphatic series system petroleum resin, Specifically C4 fraction: 1-BUREN; 2-butene; isobutene; 1,3-butadiene, C5 fraction: -- 1-pentene; -- 2-pentene; -- 2-methyl-1-butene; -- 3-methyl-1-butene; -- 2-methyl-2-butene (isoprene); -- 1,3-pentadiene; -- cyclopentene; -- cyclopentadiene; -- 2-methyl-1,3-butadiene -- C6 fraction : 1-hexene; 2-hexene; 3-hexene; 4-methyl-1-pentene; 4-methyl-2-pentene; 2-methyl-2-pentene; 2-methyl-1-pentene; 3-methyl-2-pentene; 2-ethyl-1-butene; 2 and 3-dimethyl-1-butene; 2 and 3-dimethyl-2-butene; 2 and 2-dimethyl-1-butene; 1 and 3-hexadiene; 1 and 4-hexadiene; The 2-methyl -1, 4-pentadiene; The 3-methyl -1, 4-pentadiene; 1 and 5-hexadiene; 2 and 4-hexadiene; 2-methyl-1,3-pentadiene; 3-methyl-1,3-pentadiene; The polymerization of a kind is carried out at least. 4-methyl-1,3-pentadiene; -- cyclohexene; -- it was chosen from 1, 3-cyclohexadiene; 1, 4-cyclohexadiene; 1-methyl cyclopentene; 3-methyl cyclopentene; 4-methyl cyclopentene, etc. -- The becoming resin can be mentioned.

[0007] The resin which was chosen as aromatic series system petroleum resin from the aromatic series vinyl system monomer which made C8 - C10 fraction the subject, for example among naphtha-cracking oils, for example, styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, an indene, an alkylation indene, allyl compound benzene, allyl compound toluene, tert-butyl toluene, tert-butyl allyl compound benzene, etc. and which comes to carry out the polymerization of a kind at least can be mentioned. moreover, the dienes and the olefins which are contained in the fraction whose boiling point is -10-50 degrees C, for example among naphtha-cracking oils as cyclopentadiene system petroleum resin and alicycle aliphatic series system petroleum resin -- a Diels-Alder reaction -- cyclization -- the resin which was chosen from the aliphatic series annular unsaturated hydrocarbon monomers made to come to dimerize and which comes to carry out the polymerization of a kind at least can be mentioned. Any approach of cationic polymerization, a radical polymerization, thermal polymerization, anionic polymerization, ion coordination polymerization, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, and the polymerization that used the transition metal complex can be used for the polymerization of a monomer. Moreover, there is especially no limit about the approach of hydrogenation, and a well-known approach can be used conventionally.

[0008] In these resin, especially A styrene-dicyclopentadiene copolymer (a styrene unit / dicyclopentadiene unit weight ratio = 90 / 10 - 0/100), An indene-dicyclopentadiene copolymer, an indenenes-styrene-dicyclopentadienes copolymer (indenenes: an indene, a methyl indene, etc.) Styrene : Styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, etc., Dicyclopentadienes: A dicyclopentadienes polymer, such as a dicyclopentadiene and a dihydrodicyclopentadiene, and the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of these resin, and all [ a part or ] are suitable. Moreover, the monomer contained among (1) naphtha-cracking oils as other examples of petroleum resin in the fraction of -10-80 degrees C of boiling points, (2) -- the olefins and/or dienes which are contained among naphtha-cracking oils in the fraction of -10-50 degrees C of boiling points -- a Diels-Alder reaction -- cyclization -- the aliphatic series annular unsaturated hydrocarbon monomer made to come to dimerize -- (3) The chain-like olefin of carbon numbers 3-10, (4) norbornene system monomer (2-norbornene, 5-vinyl norbornene, 2-vinyl norbornane, 2-ethylidene norbornane, 2-isopropenyl norbornane, 2-isopropylidene norbornane, etc.) (5) A kind of monomer chosen from the monochrome of carbon numbers 4-6 or the diolefin, and the conjugation diolefin of the (6) carbon numbers 4-5 is used as an indispensable component at least. The resin which was chosen by the case from styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, isopropenyl toluene, the indene, the alkylation indene, the cyclopentadiene, the dicyclopentadiene, etc. and to which copolymerization of a kind or other polymerization nature monomers was carried out at least, And the resin which comes to hydrogenate all the carbon-carbon unsaturated bonds of these resin, and all [ a part or ] is mentioned preferably.

[0009] The chain-like olefin of the carbon numbers 2-20, such as a monomer well-known as a polymerization nature monomer besides the above, for example, ethylene, a propylene, octene, and dodecen, The polyenes of the carbon numbers 6-20, such as an annular olefin of the carbon numbers 7-20, such as a pinene, a limonene, and a myrcene Acrylic ester (meta), such as the methyl of an acrylic acid, ethyl, butyl, octyl, phenyl, and SUATERIRU ester, (Meta) vinyl chloride; -- vinylidene-chloride; -- 1,2-dichloroethylene; -- trichloroethylene; -- tetrachloroethylene; -- vinyl fluoride; -- vinylidene fluoride; -- halogenation vinyl, such as 1 and 2-difluoro ethylene; trifluoro ethylene; tetrafluoroethylene; vinyl bromide, -- Vinylsilane, such as trialkyl vinylsilane and thoria RUKOKISHI vinylsilane alpha, such as vinylsilane, such as a methyl vinyl ketone and vinylsilane, a methyl vinyl ketone, and a phenyl vinyl ketone, and beta-partial saturation ketones Furthermore, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylonitrile, vinyl acetate, a maleic acid, a maleate, a maleic anhydride, a cyclopropane and its derivative, a cyclobutane and its derivative, oxetane and its derivative, a tetrahydrofuran and the dithiol of the derivative, acetylene and its derivative, alpha, beta-partial saturation aldehyde, alpha, beta-partial saturation ester, and carbon numbers 2-10 etc. is mentioned.

[0010] moreover, as a monomer contained among naphtha-cracking oils in the fraction of -10-80 degrees C of boiling points The fraction of C4-C6 is mainly contained. As a polymerization nature component for example, C4: 1-butene; -- 2-butene; -- isobutene; -- 1,3-butadiene -- C5: 1-pentene; -- 2-pentene; -- 2-methyl-1-butene; -- 3-methyl-1-butene; -- 2-methyl-2-butene (isoprene); -- 1,3-pentadiene; -- cyclopentene; -- cyclopentadiene; -- 2-methyl-1,3-butadiene -- C6: 1-hexene; 2-hexene; 3-hexene; 4-methyl-1-pentene; 4-methyl-2-pentene; 2-methyl-2-pentene; 2-methyl-1-pentene; 3-methyl-2-pentene; 2-ethyl-1-butene; 2 and 3-dimethyl-1-butene; 2 and 3-dimethyl-2-butene; 2 and 2-dimethyl-1-butene; 1 and 3-hexadiene; 1 and 4-hexadiene; The 2-methyl -1, 4-pentadiene; The 3-methyl -1, 4-pentadiene; 1 and 5-hexadiene; 2 and 4-hexadiene; 2-methyl-1,3-pentadiene; 3-methyl-1,3-pentadiene; the 4-methyl -1, 3-pentadiene; cyclohexene; 1, 3-cyclohexadiene; 1, 4-cyclohexadiene; 1 - Methyl cyclopentene; 3-methyl cyclopentene; 4-methyl cyclopentene etc. is mentioned.

[0011] Said petroleum resin used for the toner binder resin of this invention requires that Gardner color standards (it measures based on JIS K6901) should be ten or less. If this color number exceeds 10, the toner which is excellent in the image concentration and color reproduction nature of middle gradation will not be obtained, and the effectiveness of this invention will not be demonstrated. In order to fully demonstrate the effectiveness of this invention, as for the Gardner color standards of this petroleum resin, five or less are desirable, and two especially or less are suitable for them. Next, the toner for electrophotography of this invention is explained. As toner resin, the toner of this invention is usually 70 % of the weight or more preferably 1% of the weight or more, although two or more sorts are contained and especially a limit does not have [ a kind or ] the content of the binder resin of this invention in toner resin in the binder resin of said this invention. Especially when the content of this binder resin is 70 % of the weight or more, the grindability at the time of toner manufacture is good. Moreover, there is a possibility that the effectiveness of this invention may not fully be demonstrated for the content of this binder resin at less than 1 % of the weight.

[0012] In the toner of this invention, an elastomer can be used with the binder resin of this invention as toner resin. The rheology property at the time of melting improves by using this elastomer together, and offset generating temperature becomes high. As this elastomer, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of a well-known thing conventionally. As this elastomer For example, nitrile rubber, ethylene propylene rubber, chloroprene rubber, silicone rubber, a fluororubber, ethylene-acrylic rubber, a polyester elastomer, epichlorohydrin rubber, acrylic rubber, liquid rubber, chlorinated polyethylene, butadiene rubber, A styrene-butadiene copolymer, natural rubber, 1, 2-polybutadiene, isobutylene isoprene rubber, chlorosulfonated polyethylene, polysulfide rubber, polyurethane rubber, the styrene system TPE (thermoplastic elastomer), The olefin system TPE, the urethane system TPE, the ester system TPE, the polyvinyl chloride system TPE, isobutylene-isoprene-rubber graft polyethylene, a transformer 1, 4-polyisoprene ionomer, the natural rubber system TPE, etc. are applicable. A styrene-butadiene copolymer is especially desirable.

[0013] One sort of these elastomers may be used and they may be used combining two or more sorts. Moreover, when using together the binder resin and the above-mentioned elastomer of this invention, the content of the elastomer occupied to all toner resin has 30 or less desirable % of the weight. When this content exceeds 30 % of the weight, there is a possibility that the grindability at the time of toner manufacture may fall. Moreover, in the toner of this invention, a wax can be used with the binder resin of this invention as toner resin. By using this wax together, tuck-proof nature can improve and softening temperature (Tm) can be reduced greatly, without almost reducing glass transition temperature (Tg). As this wax, there is especially no limit, and it can choose and use the thing of arbitration out of a well-known thing conventionally. As this wax, \*\* and a vegetable wax, carnauba wax, a candelilla wax, wax, beeswax, a mineral wax, a petroleum wax, paraffin wax, a micro crystallin wax, petrolatum, polyethylene wax, oxidization polyethylene wax, a polypropylene wax, an oxidization polypropylene wax, a higher-fatty-acid wax, higher-fatty-acid ester wax, carnauba wax, the Fischer Tropsch wax, etc. are used suitably, for example. The Fischer Tropsch wax is desirable also in especially inside. One sort of these waxes may be used and they may be used combining two or more sorts. Moreover, when using together the binder resin and the above-mentioned wax of this invention, the content of the wax occupied to all toner resin has 30 or less desirable % of the weight. If this content exceeds 30 % of the weight, Tg will fall, and there is a possibility that blocking resistance may get worse. Moreover, said elastomer and this wax can be used together.

[0014] Moreover, well-known thermoplastics can be conventionally used together by request in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As this well-known thermoplastics, conventionally for example Polyester resin (An alcoholic component:) alpha, such as ethylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, propylene glycol, 1, 4-bis(hydroxymethyl) cyclohexane, bisphenol A, and bisphenol A-ethylene glycol denaturation diol, 1, and 3-propylene glycol, omega-alkylene diol (C2-C12), Hydrogenation bisphenol A, Bisphenol F, and bisphenol F-ethylene glycol denaturation diol, Bisphenol S, and bisphenol S-

ethylene glycol denaturation diol, biphenol, and biphenol-ethylene glycol denaturation diol, A neo cutting-pliers glycol, the polyhydric alcohol more than trivalence, a carboxylic acid : Aliphatic series dicarboxylic acid, alicyclic dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid, the multiple-valued carboxylic acid more than trivalence, A polystyrene, styrene oligomer, amorphous Poly alpha olefin, chloro polystyrene, Poly alpha-methyl-styrene, Poly 4-methoxy styrene, Poly 4-hydroxystyrene, and styrene-chloro styrene copolymer, a styrene-propylene copolymer, A styrene-vinyl chloride copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer, a styrene-vinyl acetate copolymer, a styrene-acrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, FENISU ester), A styrene-methacrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), A styrene-alpha-chloro methyl-acrylate copolymer, a styrene-acrylonitrile-acrylic ester copolymer, an alpha-methyl-styrene-acrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), An alpha-methyl-styrene-methacrylic ester copolymer (methyl, ethyl, butyl, octyl, phenyl ester), An alpha-methyl-styrene-alpha-chloro methyl-acrylate copolymer, an alpha-methyl-styrene-AKUARIRO nitril-acrylic ester copolymer, vinyl chloride resin, rosin denaturation maleic resin, phenol resin, an epoxy resin, polyethylene resin, polypropylene resin, Ionomer resin, polyurethane resin, silicone resin, ketone resin, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, xylene resin, polyvinyl butyral resin, etc. are mentioned. One sort of these thermoplastics may be used and it may be used combining two or more sorts.

[0015] To the toner resin used for the toner of this invention, or it, a well-known antioxidant may be conventionally added if needed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As this well-known antioxidant, a hindered phenolic antioxidant, an aromatic amine system antioxidant, a hindered amine system antioxidant, a sulfide system antioxidant, an organic phosphorus system antioxidant, etc. can be applied, and a hindered phenolic antioxidant is conventionally desirable especially. One sort of this antioxidant may be used and it may be used combining two or more sorts. Furthermore, to the toner resin used for the toner of this invention, or it, other additives, for example, an antioxidant, anti-ozonant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a softener, a reinforcing agent, a filler, a peptizing agent, a foaming agent, a foaming assistant, lubricant, an internal release agent, a flame retarder, the antistatic agent for a kneading lump, a coloring agent, a coupling agent, antiseptics, odorant, etc. may be added by request in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0016] The toner for electrophotography of this invention usually contains 25 - 95 % of the weight (toner resin) of toner binders, 0 - 10 % of the weight of coloring agents, 0 - 70 % of the weight of magnetic powder, zero to electric charge control agent 10 weight, and 0 - 10 % of the weight of lubricant, and 0 - 1.5 % of the weight of plasticizers and 0 - 1.5% of cleaning assistants are further added as an external additive. As the above-mentioned coloring agent, a well-known organic system or a well-known inorganic system coloring agent, for example, carbon black, oxidization copper, a manganese dioxide, an ant NIMBU rack, activated carbon, a nonmagnetic ferrite, a magnetic ferrite, magnetite, iron black, benzidine yellow, Diarylide Yellow, KINAKU drine compounds, a naphthol system azo pigment, Quinacridone, rhodamine B, a phthalocyanine, a titanium white, a zinc white, etc. are mentioned conventionally. In addition, in a magnetic toner, when the magnetic powder itself is colored (black), use of the above-mentioned coloring agent is not indispensable. Moreover, as magnetic powder, well-known things, such as iron, cobalt, nickel, magnetite, hematite, and a ferrite, are mentioned conventionally. 0.05-1 micrometer of particle size of this magnetic powder is usually preferably chosen in 0.1-0.5 micrometers.

[0017] An electric charge control agent is the matter which can give a forward or negative electric charge by frictional electrification. Furthermore, as such a thing For example, the Nigrosine base EX (the ORIENT chemical-industry company make), P-51 (the ORIENT chemical-industry company make), The copy charge PXVP435 [the Hoechst A.G. make], an alkoxy \*\* amine, alkylamide, a molybdic-acid chelate pigment, PLZ1001 (Shikoku Chemicals Corp. make), BONTORON S-22 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON S-34 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON E-81 (the ORIENT chemical-industry company make), BONTORON E-84 (the ORIENT chemical-industry company make), The SUPIRON black TRH (the Hodogaya chemical-industry company make), a thioindigo system pigment, the copy charge NXVP434, BONTORON E-89 (the ORIENT chemical-industry company make), Magnesium fluoride, fluoride carbon, a hydroxy acid metal complex, a dicarboxylic acid metal complex, an amino acid metal complex, a diketone metal complex, a diamine metal complex, an azo content benzene-benzene derivative frame metal complex, an azo content benzene-naphthalene derivative frame metal complex, Benzyl dimethyl-hexadecylammonium chloride, DESHIRU trimethylammonium chloride, a metal complex, the Nigrosine base, Nigrosine hydronalium chloride, a safranin, a crystal violet, quaternary ammonium salt, an alkyl salicylic-acid metal complex, Various kinds of well-known things, such as a calyx allene system compound, a boron compound, fluorine-containing quaternary ammonium salt, an azo system metal complex, triphenylmethane dye, and dibutyltin oxide, are conventionally applicable.

[0018] As lubricant, well-known things, such as polytetrafluoroethylene, a low-molecular-weight PORIRE fin, a fatty acid and its metal salt, and an amide, are mentioned conventionally, for example. On the other hand, as a plasticizer used as an external additive, colloidal silica, an alumina, titanium oxide, a zinc oxide, magnesium fluoride, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, boron nitride, titanium nitride, zirconium nitride, magnetite, molybdenum disulfide, aluminum stearate, magnesium stearate, zinc stearate, etc. are mentioned to the non-subtlety particle and concrete target whose particle size is dozens of nm, for example. As for this plasticizer, hydrophobing processing may be performed with coupling agents, such as a silane system and a titanium system, a higher fatty acid, silicone oil, a surfactant, etc.

[0019] Moreover, as a cleaning assistant used as an external additive, particles, such as polystyrene, polymethylmethacrylate, polyacrylate, poly benzoguanamine, silicone resin, polytetrafluoroethylene, polyethylene, and polypropylene, are mentioned, for example. There is especially no limit about the preparation approach of the toner of this invention, and a well-known approach, for example, the mechanical grinding method, a spray drying method, a chemistry polymerization method, the chemical coming method, etc. can be applied conventionally. In these, after the mechanical grinding method carries out the dry type blend of said toner component, carries out melting kneading and carries out coarse grinding after that, it is the approach of pulverizing with a jet pulverizer etc. finally and making it into the particle whose volume mean particle diameter it is performing a classification because of particle-size control in a case, and is about 5-20 micrometers further. Thus, it is mixed with a carrier particle, and the prepared toner for electrophotography is used as a developer for 2 component development, or is used as a developer for 1 component development by the toner independent. Here, as a carrier, a magnetic powder carrier, a magnetic powder resin coat carrier, a binder carrier, a glass bead, etc. are applied, for example. The particle size of these carriers is usually about 20-500 micrometers. As a magnetic powder carrier, mixture with carbide, such as nitrides, such as metallic oxides, such as an alloy with metals, such as metals, such as iron, nickel, a ferrite, magnetite, and cobalt, these metals, zinc, antimony, aluminum, lead, tin, a bismuth, beryllium, manganese, a selenium, a tungsten, a zirconium, and vanadium, or mixture, ferrous oxide, titanium oxide, and magnesium oxide, nitriding chromium, and nitriding vanadium, silicon carbide, and tungsten carbide, etc. is applied, for example.

[0020] As a magnetic powder resin coat carrier, what was covered with the following resin is used by making the above-mentioned magnetic part particle into a core material. As covering resin For example, polyethylene, silicone resin, fluororesin, styrene resin, acrylic resin, styrene-acrylic resin, polyvinyl acetate, a cellulosic, maleic resin, an epoxy resin, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Pori vinyl bromide, Pori -- bromination -- vinylidene, a polycarbonate, polyester, polypropylene, phenol resin, polyvinyl

alcohol, fumaric-acid ester resin, a polyacrylonitrile, polyvinyl ether, chloroprene rubber, acetal resin, ketone resin, and xylene resin -- Butadiene rubber, a styrene-butadiene copolymer, polyurethane, etc. are use. This magnetic powder resin coat carrier may be made to contain a conductive particle (carbon black, conductive metallic oxide, metal fine particles), an inorganic filler (a silica, silicon nitride, boron nitride, an alumina, a zirconia, silicon carbide, boron carbide, titanium oxide, clay, talc, glass fiber), the electric charge control agent of said instantiation, etc. if needed. \*\*\*\*\*-ed [ resin ] to a carrier core material has desirable about 0.1-5 micrometers. It is used for them to the toner for electrophotography of this invention by base materials (OHP films, such as paper and polyester etc.), being imprinted and established. As an establishing method, although \*\*\*\*\*, heating fixing (SURF fixing, fixing by the heat version, oven fusing, infrared lamp fixing, etc.), contact heating pressure fixing, flash plate fixing, solvent fixing, etc. are applicable, for example, contact heating pressure fixing with a heat roll is desirable.

[0021] Although the toner of this invention is applicable also as a toner of which type of magnetic 1 component development, magnetic 2 component development, nonmagnetic 1 component development, nonmagnetic 2 component development, and liquid development, it is advantageous to be used as magnetic 1 component development, magnetic 2 component development, and an object for nonmagnetic 1 component development. The toner of this invention is applicable to the various development approaches. For example, the magnetic brush development approach, the cascade development approach, the approach using the conductive magnetism toner indicated by the U.S. Pat. No. 3909258 specification, The approach using the high resistance magnetism toner indicated by JP,53-31136,A, The approach indicated by JP,54-42121,A, the 55-18656 official report, the 54-43027 official report, etc., The fur brush development approach, the powder cloud method, the impression developing-negatives method, The micro toning method, the contact developing-negatives method, the touchdown developing-negatives method, the MAGUNE dynamic developing-negatives method, The jumping developing-negatives method, the FEED (Floating Electrode Effect Development) developing-negatives method, FMT (Fine Micro Toning System) It is applicable to the developing-negatives method, the NSP (Non Magnetic Single Component Development Process) developing-negatives method, etc.

[0022] The toner of this invention is applicable to any [ of corona electrical charging (a corotron type, scorotron type, etc.) and contact electrifications (an electrification roll type, electrification brush type, etc.) ] machine. Moreover, although an approach without a cleaning process, the blade method, the fur brush method, the magnetic brush method, the roller cleaning method, etc. are applicable, an approach without the blade method and a cleaning process is desirable. Next, as for the toner of this invention, it is desirable to be able to apply to both an organic electrophotography photo conductor (a laminating mold, monolayer mold) and an inorganic photo conductor (an amorphous silicon, amorphous selenium, and selenium system photo conductor, germanium system photo conductor), and to apply to an organic electrophotography photo conductor and the inorganic photo conductor using an amorphous silicon especially. furthermore, as for the toner of this invention, [ applicable to both (1) reversal development process and a forward development process ] (2) [ applicable to any printing machine of (3) monochrome applicable to any toner of forward electrification and negative electrification, and a color ] (4) -- it is applicable to (5) copying machines applicable to both an analog printing machine and a digital printing press, printers (a laser beam printer, liquid crystal shutter printer, etc.), facsimile, and these compound machines -- etc. -- it has the description.

[0023]

[Example] Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the softening temperature (Tm) of each resin, the bromine number, and Gardner color standards were measured according to the following approach.

(1) Softening temperature (Tm)

JIS Based on K-2207, it measured with the ring and ball method.

(2) Bromine number JIS It measured based on K-2605.

(3) Gardner-color-standards JIS It measured based on K-6901 (1995) and a 4.2.2 Gardner-color-standards method.

[0024] Xylene 154g was put in in the 1l. autoclave with an agitator permuted with the manufacture nitrogen of example 1 (1) petroleum resin, and mixture (dicyclopentadiene 269g and styrene 269g) was added over 2 hours, heating and stirring to 230 degrees C. Then, reaction mixture was made to react after a temperature up to 260 degrees C over 105 minutes for 4 hours. Reaction generation liquid was taken out after reaction termination, it processed by the temperature of 200 degrees C, and pressure 10mmHg for 3 hours using the rotary evaporator, the unreacted monomer and the xylene were removed, and 510g of copolymers of a dicyclopentadiene and styrene was obtained. The softening temperatures of this copolymer were 115 degrees C, 43 % of the weight (styrene criteria) of ring contents, and the bromine numbers 54g/100g. Next, the copolymer of 75g and 4.0g of 0.5% of the weight of palladium support silica-alumina catalysts acquired by cyclohexane 75g and the above were taught in the 300ml autoclave with the agitator permuted with nitrogen, and the hydrogenation reaction was performed at hydrogen pressure force 4MPa and the temperature of 150 degrees C for 2 hours. For the softening temperature of this hydrogenation resin, 120 degrees C and a ring content (styrene criteria) were [ 14g/100g and Gardner color standards of the bromine number ] 3 43% of the weight.

[0025] (2) The hydrogenation resin 86 weight section, the styrene-butadiene-resins (made in Goodyear "priorite S-5B") 7 weight section which were obtained by the preparation above (1) of a toner, After fully mixing the wax (product made from SAZORU "Para Flint C105") 7 weight section, "MA100" by carbon black [Mitsubishi Chemical 7 weight section, and the electric charge control agent (the "SUPIRON black TRH" by Hodogaya Chemical Co., Ltd.) 2 weight section with a Henschel mixer, Melting kneading was carried out with the 2 shaft extrusion kneading machine. After carrying out coarse grinding with the hammer mill after cooling this kneading object and pulverizing with a jet mill further, it classified using the classifier and the toner whose volume mean particle diameter is 8 micrometers was prepared.

[0026] Xylene 260g is put in in the 1l. autoclave with an agitator permuted with the manufacture nitrogen of example 2 (1) petroleum resin, and mixture (dicyclopentadiene 216g and styrene 216g) was made to react for 4 hours, heated and stirring to 260 degrees C after adding over 2 hours. Reaction generation liquid was taken out after reaction termination, it processed by the temperature of 200 degrees C, and pressure 10mmHg for 3 hours using the rotary evaporator, the unreacted monomer and the xylene were removed, and 510g of copolymers of a dicyclopentadiene and styrene was obtained. The softening temperatures of this copolymer were 100 degrees C, 44 % of the weight (styrene criteria) of ring contents, and the bromine numbers 56g/100g. Next, 75g of copolymers and 2.0g ("N-113" by the JGC chemistry company) of nickel catalysts acquired by cyclohexane 75g and the above were taught in the 300ml autoclave with the agitator permuted with nitrogen, and the hydrogenation reaction was performed at hydrogen pressure force 4MPa and the temperature of 230 degrees C for 3 hours. For the softening temperature of this hydrogenation resin, 120 degrees C and a ring content (styrene criteria) were [ 3g/100g and Gardner color standards of the bromine number ] one or less 20% of the weight.

(2) Using the hydrogenation resin obtained by the preparation above (1) of a toner, it carried out like example 1-(2), and the toner was prepared.

[0027] Cyclohexane 75g, the copolymer before hydrogenation of 75g obtained by example 1-(1), and 4.0g of 0.5% of the weight of palladium support silica-alumina catalysts were taught to the 300ml autoclave with an agitator permuted with the manufacture nitrogen

of example 3 (1) petroleum resin, and the hydrogenation reaction was performed for 45 minutes at hydrogen pressure force 4MPa and the temperature of 200 degrees C. For the softening temperature of this hydrogenation resin, 122 degrees C and a ring content (styrene criteria) were [ 25g/100g and Gardner color standards of the bromine number ] 5 32% of the weight.

(2) Using the hydrogenation resin obtained by the preparation above (1) of a toner, it carried out like example 1-(2), and the toner was prepared.

[0028] Xylene 154g is put in in the 1l. autoclave with an agitator permuted with the manufacture nitrogen of example 4 (1) petroleum resin, and mixture (dicyclopentadiene 289g and styrene 269g) was made to react for 4 hours and 30 minutes at 260 degrees C, heated and stirring to 260 degrees C after adding over 2 hours. Reaction generation liquid was taken out after reaction termination, it processed by the temperature of 200 degrees C, and pressure 10mmHg for 3 hours using the rotary evaporator, the unreacted monomer and the xylene were removed, and 510g of copolymers of a dicyclopentadiene and styrene was obtained. For 120 degrees C and a ring content (styrene criteria), the bromine number was [ the softening temperature of this copolymer / the color number of 57g/100g and Gardner ] 7 46% of the weight.

(2) Using the copolymer obtained by the preparation above (1) of a toner, it carried out like example 1-(2), and the toner was prepared.

[0029] The solvent 30 weight section which uses as a principal component the alpha pinene concentrate 32.3 weight section obtained by cracking of a petroleum raw material, the piperylene concentrate 27.7 weight section, the styrene 10 weight section, and paraffin was taught to the manufacture agitator of example 5 (1) petroleum resin, the condensator, and the 2l. reactor that attached the catalyst injector. After pouring in into a reactor to these mixture all weight by making 1% of the weight of a powder aluminum chloride into a catalyst, in 50-60 degrees C, it held for 90 minutes. Then, after adding ammonia liquor and stopping a reaction, steam stripping was performed at 250 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the copolymer was obtained. The softening temperature of this copolymer was 109 degrees C, and Gardner color standards were 3.

(2) Using the copolymer obtained by the preparation above (1) of a toner, it carried out like example 1-(2), and the toner was prepared.

[0030] 9 which uses as raw material C5 fraction obtained by naphtha cracking, 10, 340g [ of - dihydrodicyclopentadiene content fractions ], and indene 29g, and JISHIRO pentadiene 132g were taught to the manufacture agitator of the example 1 (1) petroleum resin of a comparison, the condensator, and the 1l. reactor that attached \*\*\*\*\*. 6.6g (30 % of the weight of boron-trifluoride contents) of boron-trifluoride phenol complex compound catalysts and toluene 46g mixed liquor were dropped at this in about 20 minutes under nitrogen-gas-atmosphere mind using the syringe, stirring. It cooled and warmed so that it might keep at 60 degrees C. After the 2-hour polymerization, the sodium-hydroxide water solution was added, the catalyst was decomposed, and 83g of copolymers was obtained by performing rinsing and concentration. The softening temperature of this copolymer was [ 71g/100g and the Gardner color standards of 79 degrees C and the bromine number ] 11.

(2) Using the copolymer obtained by the preparation above (1) of a toner, it carried out like example 1-(2), and the toner was prepared.

[0031] Using the aromatic series system petroleum resin ("PETOROJIN #100" by the Mitsui petrochemical company) of 13, example of comparison 2 Gardner color standards carried out like example 1-(2), and prepared the toner. The color reproduction nature of the image which applied to the dry type copying machine (PPC) of the electrophotography method of the heat roller establishing method, actually copied, and outputted the toner obtained in the above-mentioned examples 1-5 and the examples 1 and 2 of a comparison was evaluated. Evaluation of color reproduction nature made x what has it for what became O and the dark color about what showed the clear color corresponding to the color of a toner image visually. [ remarkable extent of \*\* and dark-color-izing and indistinct ] The evaluation result of color reproduction nature is shown in the 1st table.

[0032]

[Table 1]

表 1 表

	色再現性
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	○
実施例 4	○
実施例 5	○
比較例 1	×
比較例 2	×

[0033]

[Effect of the Invention] The toner binder resin of this invention is binder resin of the toner used for the copying machine of an electrophotography method, a printer, facsimile, etc., and can give the toner with which the image which is excellent in the image concentration and color reproduction nature of middle gradation is obtained.

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-052612  
(43)Date of publication of application : 26.02.1999

G03G 9/087

(51)Int.Cl.

(21)Application number : 09-207788

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : SAKAMOTO HIDEJI  
HIKOSAKA TAKAAKI  
FUJIOKA TOYOZOU  
MITSUNE TOSHIHIRO

## (54) TONER BINDER RESIN AND TONER USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide binder resin used for low temperature fixing type toner that can obtain an image excellent in color reproducibility and image density of intermediate gradation by containing specific petroleum resin.

SOLUTION: This toner binder resin contains petroleum resin with Gardner color scale of 10 or less. Petroleum resin used for the toner binder resin is not particularly limited, but aliphatic petroleum resin, aromatic petroleum resin, cyclopentadiene group petroleum resin and the like are used. In case of Gardner color scale exceeding 10, toner excellent in color reproducibility and image density of intermediate gradation cannot be obtained. It is therefore desirable that the Gardner color scale of petroleum resin is 5 or less, particularly 2 or less. This toner resin contains one or two kinds of binder resin. The content of binder resin in the toner resin is not particularly limited, but it is normally 1 wt.% or more, desirably 70 wt.% or more. In case of 70 wt.% or more, grindability at the time of manufacturing toner is particularly excellent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-52612

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
G 0 3 G 9/087

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-207788

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 000183657  
出光石油化学株式会社  
東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 坂元 秀治  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 彦坂 高明  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 藤岡 東洋蔵  
山口県徳山市新宮町1-1

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー樹脂及びそれを用いたトナー

(57) 【要約】

【課題】 電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリなどに用いられ、中間階調の画像濃度や色再現性に優れる画像が得られるトナーを与えるバインダー樹脂、及びこのバインダー樹脂を用いてなる上記性能を有するトナーを提供すること。

【解決手段】 ガードナー色数が10以下の石油樹脂を含有してなる電子写真用トナーバインダー樹脂、及びトナー樹脂として上記バインダー樹脂を含む電子写真用トナーである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガードナー色数が10以下の石油樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナーバインダー樹脂。

【請求項2】 石油樹脂がガードナー色数5以下のものである請求項1記載のトナーバインダー樹脂。

【請求項3】 石油樹脂がガードナー色数2以下のものである請求項2記載のトナーバインダー樹脂。

【請求項4】 トナー樹脂として請求項1、2又は3記載のバインダー樹脂を含むことを特徴とする電子写真用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真用トナーバインダー樹脂及びそれを用い電子写真用トナーに関し、さらに詳しくは、電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリなどに用いられ、中間階調の画像濃度や色再現性に優れた画像が得られるトナーを与えるバインダー樹脂、及びこのバインダー樹脂を用いてなる上記性能を有するトナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリなどに広く用いられているトナーは、現像及び転写性能に関係する摩擦帯電及び電気抵抗などの電気的性質と、定着性能及び耐熱性能（貯蔵安定性）に関係する熱的性質と、流動性及び硬度などの粉体としての性質については、その使用レベルに応じた適切な制御が必要とされている。また、トナーの色については、カラー用はもちろん、モノクロ用においても、色再現性や中間階調の画像濃度など、着色剤の色合いを損なうことのないバインダー樹脂が望まれている。従来、トナーバインダー樹脂としては、例えばスチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂などが広く使用されているが、近年、省エネルギーの観点から、低温定着型のトナーの開発が盛んに行われ、軟化温度を低下させるのに有効な石油樹脂が注目されている。しかしながら、トナー樹脂としてこの石油樹脂を含有するトナーは、カラー用において着色剤の色合いを損ねたり、モノクロ用においても中間階調の画像濃度の制御が困難であるなどの欠点を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、低温定着型であって、しかも中間階調の画像濃度や色再現性に優れた画像が得られるトナーを与えるバインダー樹脂、及びこのバインダー樹脂を用いてなる上記性能を有するトナーを提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ガードナー色

数が特定の値以下の石油樹脂が、トナーバインダー樹脂としてその目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、ガードナー色数が10以下の石油樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナーバインダー樹脂を提供するものである。また、本発明は、トナー樹脂として上記バインダー樹脂を含むことを特徴とする電子写真用トナーをも提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明のトナーバインダー樹脂に用いられる石油樹脂としては特に制限はなく、従来公知の様々な樹脂の中から、任意のものを選択して使用することができる。この石油樹脂としては、例えば脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、シクロペンタジエン系石油樹脂、脂環脂肪族系石油樹脂、あるいは、これらの各樹脂を構成するモノマーを適宜二種以上選び重合させて得られた共重合樹脂や上記モノマーと他の重合可能なモノマーとを重合させて得られた共重合樹脂、さらにはこれらの樹脂の炭素-炭素不飽和結合及び/又は芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂が挙げられる。

【0006】前記脂肪族系石油樹脂としては、例えばナフサ分解油のうち、沸点が-10～100℃のC4～C6留分に含まれる重合性成分、具体的にはC4留分：1-ブレン；2-ブテン；イソブテン；1,3-ブタジエン、C5留分：1-ペンテン；2-ペンテン；2-メチル-1-ブテン；3-メチル-1-ブテン；2-メチル-2-ブテン（イソブレン）；1,3-ペンタジエン；シクロペンテン；シクロペンタジエン；2-メチル-1,3-ブタジエン、C6留分：1-ヘキセン；2-ヘキセン；3-ヘキセン；4-メチル-1-ペンテン；4-メチル-2-ペンテン；2-メチル-2-ペンテン；2-メチル-1-ペンテン；3-メチル-2-ペンテン；2-エチル-1-ブテン；2,3-ジメチル-1-ブテン；2,3-ジメチル-2-ブテン；2,2-ジメチル-1-ブテン；1,3-ヘキサジエン；1,4-ヘキサジエン；2-メチル-1,4-ペンタジエン；3-メチル-1,4-ペンタジエン；1,5-ヘキサジエン；2,4-ヘキサジエン；2-メチル-1,3-ペンタジエン；3-メチル-1,3-ペンタジエン；4-メチル-1,3-ペンタジエン；シクロヘキセン；1,3-シクロヘキサジエン；1,4-シクロヘキサジエン；1-メチルシクロペンテン；3-メチルシクロペンテン；4-メチルシクロペンテンなどの中から選ばれた少なくとも一種を重合してなる樹脂を挙げることができる。

【0007】芳香族系石油樹脂としては、例えばナフサ分解油のうち、C8～C10留分を主体とした芳香族ビニル系モノマー、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロベニルトルエン、インデン、アルキル置換インデン、アリルベンゼン、アリルト

ルエン, tert-ブチルトルエン, tert-ブチルアリルベンゼンなどの中から選ばれた少なくとも一種を重合してなる樹脂を挙げることができる。また、シクロペンタジエン系石油樹脂、脂環脂肪族系石油樹脂としては、例えばナフサ分解油のうち、沸点が $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ の留分中に含まれるジエン類やオレフィン類をディールスアルダー反応で環化二量化させてなる脂肪族環状不飽和炭化水素モノマーの中から選ばれた少なくとも一種を重合してなる樹脂を挙げることができる。モノマーの重合には、カチオン重合、ラジカル重合、熱重合、アニオン重合、イオン配位重合、懸濁重合、乳化重合、遷移金属錯体を用いた重合のいずれの方法も用いることができる。また、水素添加の方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

【0008】これらの樹脂の中で、特にスチレン-ジシクロペンタジエン共重合体（スチレン単位/ジシクロペンタジエン単位重量比 $=90/10 \sim 0/100$ ）、インデン-ジシクロペンタジエン共重合体、インデン類-スチレン類-ジシクロペンタジエン類共重合体（インデン類：インデン、メチルインデンなど、スチレン類：スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロベニルトルエンなど、ジシクロペンタジエン類：ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンなど）、ジシクロペンタジエン類重合体、及びこれらの樹脂の炭素-炭素不飽和結合や芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂が好適である。また、石油樹脂の他の具体例としては、(1) ナフサ分解油のうち沸点 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の留分中に含まれるモノマー、(2) ナフサ分解油のうち沸点 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ の留分中に含まれるオレフィン類及び/又はジエン類をディールスアルダー反応で環化二量化させてなる脂肪族環状不飽和炭化水素モノマー、(3) 炭素数 $3 \sim 10$ の鎖状オレフィン、(4) ノルボルネン系モノマー（2-ノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、2-ビニルノルボルナン、2-エチリデンノルボルナン、2-イソプロベニルノルボルナン、2-イソプロピリデンノルボルナンなど、(5) 炭素数 $4 \sim 6$ のモノ又はジオレフィン及び(6) 炭素数 $4 \sim 5$ の共役ジオレフィンの中から選ばれた少なくとも一種のモノマーを必須成分とし、場合によりスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、イソプロベニルトルエン、インデン、アルキル置換インデン、シクロペンタジエン及びジシクロペンタジエンなどの中から選ばれた少なくとも一種や他の重合性モノマーを共重合させた樹脂、及びこれらの樹脂の炭素-炭素不飽和結合や芳香環の一部又はすべてを水素添加してなる樹脂などが好ましく挙げられる。

【0009】上記他の重合性モノマーとしては、公知のモノマー、例えばエチレン、プロピレン、オクテン、ドデセンなどの炭素数 $2 \sim 20$ の鎖状オレフィン、ピネンなどの炭素数 $7 \sim 20$ の環状オレフィン、リモネン、ミ

ルセンなどの炭素数 $6 \sim 20$ のポリエン類、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニル、シアテリルエステルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、塩化ビニル；塩化ビニリデン；1, 2-ジシクロエチレン；トリシクロエチレン；テトラシクロエチレン；フッ化ビニル；フッ化ビニリデン；1, 2-ジフルオロエチレン；トリフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン；臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、トリアルキルビニルシラン、トリアルコキシビニルシランなどのビニルシラン類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどの $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ケトン類、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、酢酸ビニル、マレイン酸、マレイン酸エステル、無水マレイン酸、シクロプロパン及びその誘導体、シクロブタン及びその誘導体、オキセタン及びその誘導体、テトラヒドロフラン及びその誘導体、アセチレン及びその誘導体、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル、炭素数 $2 \sim 10$ のジチオールなどが挙げられる。

【0010】また、ナフサ分解油のうち沸点 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の留分中に含まれるモノマーとしては、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ の留分が主に含まれており、そのうち重合性成分としては、例えば $\text{C}_4$ ：1-ブテン；2-ブテン；イソブテン；1, 3-ブタジエン、 $\text{C}_5$ ：1-ペンテン；2-ペンテン；2-メチル-1-ブテン；3-メチル-1-ブテン；2-メチル-2-ブテン（イソブレン）；1, 3-ペンタジエン；シクロペンテン；シクロペンタジエン；2-メチル-1, 3-ブタジエン、 $\text{C}_6$ ：1-ヘキセン；2-ヘキセン；3-ヘキセン；4-メチル-1-ペンテン；4-メチル-2-ペンテン；2-メチル-2-ペンテン；2-メチル-1-ペンテン；3-メチル-2-ペンテン；2-エチル-1-ブテン；2, 3-ジメチル-1-ブテン；2, 3-ジメチル-2-ブテン；2, 2-ジメチル-1-ブテン；1, 3-ヘキサジエン；2, 4-ヘキサジエン；2-メチル-1, 4-ペンタジエン；3-メチル-1, 4-ペンタジエン；1, 5-ヘキサジエン；2, 4-ヘキサジエン；2-メチル-1, 3-ペンタジエン；3-メチル-1, 3-ペンタジエン；シクロヘキセン；1, 3-シクロヘキサジエン；1, 4-シクロヘキサジエン；1-メチルシクロペンテン；3-メチルシクロペンテン；4-メチルシクロペンテンなどが挙げられる。

【0011】本発明のトナーバインダー樹脂に用いられる前記石油樹脂は、ガードナー色数（JIS K6901に準拠して測定）が10以下であることが必要である。この色数が10を超えると中間階調の画像濃度及び色再現性に優れたトナーが得られず、本発明の効果が発揮されない。本発明の効果を充分に発揮させるには、この石油樹脂のガードナー色数は5以下が好ましく、特に

2以下が好適である。次に本発明の電子写真用トナーについて説明する。本発明のトナーは、トナー樹脂として、前記本発明のバインダー樹脂を一種又は二種以上含有するものであって、トナー樹脂中の本発明のバインダー樹脂の含有量は特に制限はないが、通常1重量%以上、好ましくは70重量%以上である。該バインダー樹脂の含有量が70重量%以上の場合、トナー製造時の粉碎性が特に良好である。また、該バインダー樹脂の含有量が1重量%未満では、本発明の効果が充分に発揮されないおそれがある。

【0012】本発明のトナーにおいては、トナー樹脂として、本発明のバインダー樹脂と共に、エラストマーを用いることができる。このエラストマーを併用することで溶融時のレオロジー特性が向上し、オフセット発生温度が高くなる。このエラストマーとしては、特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このエラストマーとしては、例えばニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロブレンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、エチレンアクリルゴム、ポリエステルエラストマー、エポキシクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、液状ゴム、塩素化ポリエチレン、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、天然ゴム、1,2-ポリブタジエン、ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、ウレタンゴム、スチレン系TPE（熱可塑性エラストマー）、オレフィン系TPE、ウレタン系TPE、エステル系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ブチルゴムグラフトポリエチレン、トランス1,4-ポリイソプレンアイオノマー、天然ゴム系TPEなどが適用可能である。特にスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。

【0013】これらのエラストマーは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明のバインダー樹脂と上記エラストマーを併用する場合には、全トナー樹脂に占めるエラストマーの含有量は30重量%以下が好ましい。この含有量が30重量%を超えるとトナー製造時の粉碎性が低下するおそれがある。また、本発明のトナーにおいては、トナー樹脂として、本発明のバインダー樹脂と共に、ワックスを用いることができる。このワックスを併用することで、耐タック性が向上し、ガラス転移温度(Tg)をほとんど低下させずに軟化点(Tm)を大きく低下させることができる。このワックスとしては特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このワックスとしては、例えば動植物ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、木蠟、蜜蠟、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、カルナバワ

ックス、フィッシャートロブシュワックスなどが好適に用いられる。中でも特にフィッシャートロブシュワックスが好ましい。これらのワックスは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、本発明のバインダー樹脂と上記ワックスを併用する場合には、全トナー樹脂に占めるワックスの含有量は30重量%以下が好ましい。この含有量が30重量%を超えるとTgが低下し、耐ブロッキング性が悪化するおそれがある。また、前記エラストマーとこのワックスを併用することが

10 できる。  
【0014】また、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、従来公知の熱可塑性樹脂を併用することができる。この従来公知の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂（アルコール成分：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレングリコール変性ジオール、1,3-プロピレングリコール等の $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレンジオール（C2~C12）、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールF-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノールS、ビスフェノールS-エチレングリコール変性ジオール、ビスフェノール、ビスフェノール-エチレングリコール変性ジオール、ネオペンチグリコール、三価以上の多価アルコール、カルボン酸：脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、三価以上の多価カルボン酸）、ポリスチレン、スチレンオリゴマー、非晶性ポリ- $\alpha$ -オレフィン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ-4-メトキシスチレン、ポリ-4-ヒドロキシスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン-メタクリル酸エステル共重合体（メチル、エチル、ブチル、オクチル、フェニルエステル）、 $\alpha$ -メチルスチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシ

レン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0015】本発明のトナー又はそれに用いるトナー樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の酸化防止剤を必要に応じて添加してもよい。この従来公知の酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、スルフィド系酸化防止剤、有機リン系酸化防止剤などが適用可能であり、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。この酸化防止剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、本発明のトナー又はそれに用いるトナー樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、所望により、他の添加剤、例えば老化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、補強剤、充填材、素練り促進剤、発泡剤、発泡助剤、滑剤、内部離型剤、難燃剤、練り込み用帯電防止剤、着色剤、カップリング剤、防腐剤、付香剤などを添加してもよい。

【0016】本発明の電子写真用トナーは、通常、トナーバインダー（トナー樹脂）25～95重量%、着色剤0～10重量%、磁性粉0～70重量%、荷電制御剤0～10重量%及び滑剤0～10重量%を含有し、さらに外添剤として、流動化剤0～1.5重量%及びクリーニング助剤0～1.5%が添加されている。上記着色剤としては、従来公知の有機系又は無機系着色剤、例えばカーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アリニブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト、鉄黒、ベンジジンイエロー、ジスアゾイエロー、キナクドリン、ナフトール系アゾ顔料、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニン、チタン白、亜鉛華などが挙げられる。なお、磁性トナーにおいて、磁性粉そのものが有色（黒）である場合、上記着色剤の使用は必須ではない。また、磁性粉としては例えば鉄、コバルト、ニッケル、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト、など、従来公知のものが挙げられる。この磁性粉の粒径は、通常0.05～1μm、好ましくは0.1～0.5μmの範囲で選ばれる。

【0017】さらに、荷電制御剤は、摩擦帯電により正又は負の荷電を与える物質であり、このようなものとしては、例えば、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）、P-51（オリエント化学工業社製）、コピーチャージPXVP435〔ヘキスト（株）製〕、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、PLZ1001（四国化成工業社製）、ポントロンS-22（オリエント化学工業社製）、ポントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ポントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ポントロンE-84（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、チオインジゴ系顔料、

コピーチャージNXVP434、ポントロンE-89（オリエント化学工業社製）、フッ化マグネシウム、フッ化カーボン、オキシカルボン酸金属錯体、ジカルボン酸金属錯体、アミノ酸金属錯体、ジケトン金属錯体、ジアミン金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ベンゼン誘導体骨格金属錯体、アゾ基含有ベンゼン-ナフタレン誘導体骨格金属錯体、ベンジルジメチル-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、金属錯体、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニン、クリスタルバイオレット、4級アンモニウム塩、アルキルサリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物、ホウ素化合物、含フッ素4級アンモニウム塩、アゾ系金属錯体、トリフェニルメタン系染料、ジブチルスズオキサイドなど従来公知の各種のものが適用可能である。

【0018】滑剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリレフィン、脂肪酸及びその金属塩やアミドなど、従来公知のものが挙げられる。一方、外添剤として用いられる流動化剤としては、例えば粒径が数十nmの無機微粒子、具体的にはコロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、マグネタイト、二硫化モリブデン、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。この流動化剤は、シラン系、チタン系などのカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル、界面活性剤などで疎水化処理が施されていてもよい。

【0019】また、外添剤として用いられるクリーニング助剤としては、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリベンゾグアナミン、シリコーン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの微粒子が挙げられる。本発明のトナーの調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えば機械的粉碎法、噴霧乾燥法、化学重合法、化学的造粒法などが適用できる。これらの中で、機械的粉碎法は、前記トナー成分を乾式ブレンドしたのち、熔融混練し、その後粗粉碎してから、最終的にジェット粉碎機などで微粉碎し、さらに場合によっては粒径制御のため、分級を行うことで、体積平均粒径が5～20μm程度の微粒子とする方法である。このようにして、調製された電子写真用トナーは、キャリア粒子と混合されて、二成分現像用の現像剤として使用されるか又はトナー単独で一成分現像用の現像剤として使用される。ここで、キャリアとしては、例えば磁性粉キャリア、磁性粉樹脂コートキャリア、バインダーキャリア、ガラスビーズなどが適用される。これらのキャリアの粒径は、通常20～500μm程度である。磁性粉キャリアとしては、例えば鉄、ニッケル、フェライト、マ

グネタイト、コバルト等の金属、これらの金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガン、セレン、タングステン、ジルコニウム、バナジウム等の金属との合金、あるいは混合物、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物などが適用される。

【0020】磁性粉樹脂コートキャリアとしては、上記磁性分粒子を芯材として、以下の樹脂で被覆したものが使用される。被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、セルロース誘導体、マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ臭化ビニル、ポリ臭化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリブロピレン、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、フマル酸エステル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、クロロブレンゴム、アセタール樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタンなどが使用である。この磁性粉樹脂コートキャリアには、導電性微粒子（カーボンブラック、導電性金属酸化物、金属粉体）、無機充填材（シリカ、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、炭化ホウ素、酸化チタン、クレイ、タルク、ガラス繊維）、前記例示の荷電制御剤などを、必要に応じ含有させてもよい。キャリア芯材に対する樹脂被覆膜厚は、0.1~5 $\mu$ m程度が好ましい。本発明の電子写真用トナーは、支持体（紙、ポリエステルなどのOHPフィルムなど）に転写、定着されて使用される。定着法としては、例えば圧定着、加熱定着（SURF定着、熱版による定着、オープン定着、赤外線ランプ定着など）、接触加熱圧力定着、フラッシュ定着、溶剤定着などが適用できるが、ヒートロールによる接触加熱圧力定着が好ましい。

【0021】本発明のトナーは、磁性一成分現像、磁性二成分現像、非磁性一成分現像、非磁性二成分現像及び液体現像のいずれのタイプのトナーとしても適用可能であるが、磁性一成分現像、磁性二成分現像及び非磁性一成分現像用として使用されるのが有利である。本発明のトナーは、種々の現像方法に適用することができる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3909258号明細書に記載された導電性磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42121号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、ファブラス現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法、マイクロトニング法、コンタクト現像法、タッチダウン現像法、マグネダイナミック現像法、ジャン

ピング現像法、FEED (Floating Electrode Effect Development) 現像法、FMT (Fine Micro Toning System) 現像法、NSP (Non Magnetic Single Component Development Process) 現像法などに適用することができる。

【0022】本発明のトナーは、コロナ帯電（コロトロン式、スコトロン式など）、接触帯電（帯電ロール式、帯電ブラシ式など）のいずれの機械にも適用できる。また、クリーニング工程をもたない方法、ブレード法、ファブラス法、磁気ブラシ法、ローラクリーニング法などが適用可能であるが、ブレード法及びクリーニング工程をもたない方法が好ましい。次に、本発明のトナーは、有機電子写真感光体（積層型、単層型）、無機感光体（アモルファスシリコン、アモルファスセレン、セレン系感光体、ゲルマニウム系感光体）のいずれにも適用可能であり、特に有機電子写真感光体及びアモルファスシリコンを用いた無機感光体に適用するのが好ましい。さらに、本発明のトナーは、（1）反転現像プロセス、正現像プロセスのいずれにも適用可能である、

（2）正帯電、負帯電のいずれのトナーにも適用可能である、（3）モノクロ、カラーのいずれの印刷機にも適用可能である、（4）アナログ印刷機、デジタル印刷機のいずれにも適用可能である、（5）複写機、プリンター（レーザービームプリンター、液晶シャッタープリンターなど）、ファックス及びこれらの複合機に適用可能である、などの特徴を有している。

#### 【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。なお、各樹脂の軟化点（ $T_m$ ）、臭素価、ガードナー色数は下記の方法に従って測定した。

##### （1）軟化点（ $T_m$ ）

JIS K-2207に準拠し、環球法により測定した。

##### （2）臭素価

JIS K-2605に準拠して測定した。

##### （3）ガードナー色数

JIS K-6901 (1995)、4.2.2ガードナー色数法に準拠して測定した。

#### 【0024】実施例1

##### （1）石油樹脂の製造

窒素で置換した攪拌機付き1リットルオートクレーブ内にキシレン154gを入れ、230℃まで加熱して攪拌しながら、ジシクロペンタジエン269gとスチレン269gとの混合物を2時間にわたって添加した。その後、105分かけて反応液を260℃まで昇温後、4時間反応させた。反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで3時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共

重合体510gを得た。この共重合体の軟化点は115℃、芳香環含有量(スチレン基準)43重量%、臭素価54g/100gであった。次に、窒素で置換した攪拌機付きの300ミリリットルオートクレーブ内にシクロヘキサン75g、上記で得られた共重合体75g、0.5重量%のパラジウム担持シリカ・アルミナ触媒4.0gを仕込み、水素圧力4MPa、温度150℃で2時間水素添加反応を行った。この水添樹脂の軟化点は120℃、芳香環含有量(スチレン基準)は43重量%、臭素価は14g/100g、ガードナー色数は3であった。

#### 【0025】(2) トナーの調製

上記(1)で得られた水添樹脂86重量部、スチレン-ブタジエン樹脂(グッドイヤー社製「プライオライトS-5B」)7重量部、ワックス(サゾール社製「パラフrint C105」)7重量部、カーボンブラック(三菱化学社製「MA100」)7重量部及び荷電制御剤(保土谷化学工業社製「スピロンブラックTRH」)2重量部をヘンシェルミキサーで十分に混合したのち、二軸押出混練機で溶融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎したのち、分級機を用いて分級し、体積平均粒径が8μmのトナーを調製した。

#### 【0026】実施例2

##### (1) 石油樹脂の製造

窒素で置換した攪拌機付き1リットルオートクレーブ内にキシレン260gを入れ、260℃まで加熱して攪拌しながら、ジシクロペンタジエン216gとスチレン216gとの混合物を2時間にわたって添加したのち、4時間反応させた。反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで3時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体510gを得た。この共重合体の軟化点は100℃、芳香環含有量(スチレン基準)44重量%、臭素価56g/100gであった。次に、窒素で置換した攪拌機付きの300ミリリットルオートクレーブ内にシクロヘキサン75g、上記で得られた共重合体75g、ニッケル触媒(日揮化学社製「N-113」)2.0gを仕込み、水素圧力4MPa、温度230℃で3時間水素添加反応を行った。この水添樹脂の軟化点は120℃、芳香環含有量(スチレン基準)は20重量%、臭素価は3g/100g、ガードナー色数は1以下であった。

#### (2) トナーの調製

上記(1)で得られた水添樹脂を用い、実施例1-(2)と同様に実施してトナーを調製した。

#### 【0027】実施例3

##### (1) 石油樹脂の製造

窒素で置換した攪拌機付き300ミリリットルオートクレーブにシクロヘキサン75g、実施例1-(1)で得られた水添前共重合体75g、0.5重量%のパラジウム

担持シリカ・アルミナ触媒4.0gを仕込み、水素圧力4MPa、温度200℃で45分間水素添加反応を行った。この水添樹脂の軟化点は122℃、芳香環含有量(スチレン基準)は32重量%、臭素価は25g/100g、ガードナー色数は5であった。

#### (2) トナーの調製

上記(1)で得られた水添樹脂を用い、実施例1-(2)と同様に実施してトナーを調製した。

#### 【0028】実施例4

##### (1) 石油樹脂の製造

窒素で置換した攪拌機付き1リットルオートクレーブ内にキシレン154gを入れ、260℃まで加熱して攪拌しながら、ジシクロペンタジエン289gとスチレン269gとの混合物を2時間にわたって添加したのち、260℃で4時間30分間反応させた。反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで3時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体510gを得た。この共重合体の軟化点は120℃、芳香環含有量(スチレン基準)は46重量%、臭素価は57g/100g、ガードナー色数は7であった。

#### (2) トナーの調製

上記(1)で得られた共重合体を用い、実施例1-(2)と同様に実施してトナーを調製した。

#### 【0029】実施例5

##### (1) 石油樹脂の製造

攪拌機、冷却器、触媒注入装置を付けた2リットルの反応器に、石油原料のクラッキングで得られたα-ビネン濃縮物32.3重量部、ビベリレン濃縮物27.7重量部、スチレン10重量部及びパラフィンを主成分とする溶媒30重量部を仕込んだ。この混合物全重量に対して、1重量%の粉末塩化アルミニウムを触媒として反応器中に注入したのち、50~60℃において90分間保持した。その後、アンモニア溶液を添加して反応を停止させたのち、窒素雰囲気下、250℃でスチームストリッピングを行い、共重合体を得た。この共重合体の軟化点は109℃、ガードナー色数は3であった。

#### (2) トナーの調製

上記(1)で得られた共重合体を用い、実施例1-(2)と同様に実施してトナーを調製した。

#### 【0030】比較例1

##### (1) 石油樹脂の製造

攪拌機、冷却器、温度計を付けた1リットルの反応器に、ナフサ分解で得られるC5留分を原料とする9、10、-ジヒドロジシクロペンタジエン含有留分340g、インデン29g、ジシクロペンタジエン132gを仕込んだ。これに、窒素雰囲気下、攪拌しながら、三フッ化ホウ素フェノール錯体触媒(三フッ化ホウ素含有量30重量%)6.6gとトルエン46gの混合液を注射器を

用いて約20分間で滴下した。60℃に保つように冷却及び加温した。2時間重合後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて触媒を分解し、水洗及び濃縮を行うことにより、共重合体83gを得た。この共重合体の軟化点は79℃、臭素価は71g/100g、ガードナー色数は11であった。

#### (2) トナーの調製

上記(1)で得られた共重合体を用い、実施例1-(2)と同様に実施してトナーを調製した。

#### 【0031】比較例2

ガードナー色数が13の芳香族系石油樹脂(三井石油化学社製「ベトロジン#100」)を用い、実施例1-

(2)と同様に実施してトナーを調製した。上記実施例1~5及び比較例1, 2で得られたトナーを熱ローラー定着法の電子写真方式の乾式複写機(PPC)に適用し、実際にコピーを行い、出力した画像の色再現性を評価した。色再現性の評価は、目視にて、トナー画像の色に対応した鮮明な色を示したものを○、暗色となったものを△、暗色化の程度が著しく不鮮明であったものを×とした。色再現性の評価結果を第1表に示す。

\*20

\*【0032】

【表1】

表 1 表

	色再現性
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	○
実施例 4	○
実施例 5	○
比較例 1	×
比較例 2	×

#### 【0033】

【発明の効果】本発明のトナーバインダー樹脂は、電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリなどに用いられるトナーのバインダー樹脂であって、中間階調の画像濃度や色再現性に優れた画像が得られるトナーを与えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三根 利博  
山口県徳山市新宮町1-1